

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|----|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 220/24, D06M 15/277 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/29457 (43) Date de publication internationale: 25 mai 2000 (25.05.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02744 (22) Date de dépôt international: 9 novembre 1999 (09.11.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/14272 13 novembre 1998 (13.11.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TEMBOU NZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). JUHUE, Didier [FR/FR]; 89ter, rue Edouard Vaillant, F-92300 Levallois-Perret (FR). CORPART, Jean-Marc [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). (74) Représentant commun: ELF ATOCHEM S.A.; Sarraf, Tarec, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR). | | | (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. |
| (54) Title: POLYMERS FLUORINATED BY POLYMERISATION IN MINI-EMULSION (54) Titre: POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION (57) Abstract The invention concerns a method for preparing fluorinated polymers by polymerisation in a mini-emulsion of a mixture of fluorinated and non-fluorinated monomers in the absence of organic solvent. Said polymerisation method enables to obtain an aqueous emulsion of coagulum-free fluorinated polymers. (57) Abrégé L'invention décrit un procédé de préparation de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion d'un mélange de monomères fluorés et non fluorés en absence de solvant organique. Ce procédé de polymérisation permet l'obtention d'émulsion aqueuse de polymères fluorés sans coagulum. | | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | | | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | ML | Mali | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MN | Mongolie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MR | Mauritanie | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MW | Malawi | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | MX | Mexique | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NE | Niger | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NL | Pays-Bas | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NO | Norvège | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | NZ | Nouvelle-Zélande | | |
| CM | Cameroun | | | PL | Pologne | | |
| CN | Chine | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CU | Cuba | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CZ | République tchèque | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| DE | Allemagne | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DK | Danemark | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| EE | Estonie | LR | Libéria | SG | Singapour | | |

POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

L'invention se rapporte au domaine des émulsions aqueuses et en particulier à un procédé de préparation d'émulsions aqueuses de polymères fluorés.

Les copolymères fluorés sont utilisés pour diverses applications, notamment pour le traitement hydrophobe et oléophobe de différents substrats tels que textiles, cuirs, papiers. Ces copolymères fluorés sont généralement préparés par copolymérisation dans un solvant organique ou selon la technique de polymérisation en émulsion aqueuse. Pour des raisons de contraintes en matière d'environnement, ils sont généralement préparés par copolymérisation en émulsion aqueuse. Pour les applications de revêtement hydrophobe et oléophobe, ces copolymères sont obtenus à partir d'au moins un monomère acrylique perfluoré et d'au moins un monomère non fluoré, le plus souvent un acrylate ou méthacrylate d'alkyle.

La copolymérisation des monomères perfluorés selon la technique en émulsion classique est un problème techniquement difficile. En effet la forte hydrophobie de ces monomères diminue considérablement, d'une part la contribution de l'amorçage de la polymérisation dans la phase aqueuse et d'autre part, la diffusion de ces monomères des gouttes réservoir vers les particules en croissance. En raison de ces propriétés particulières des monomères acryliques perfluorés, leur mise en oeuvre pour obtenir une émulsion aqueuse nécessite l'emploi d'un solvant organique hydrosoluble. Celui-ci doit être un bon solvant des monomères et ne doit pas faire précipiter le polymère formé comme c'est le cas de certains alcools.

Le solvant le plus couramment utilisé est l'acétone (voir par exemple les brevets FR 1 532 053 ou FR 2 202 515). Cependant, les contraintes en matière de sécurité et de transport incitent un grand nombre de producteurs à commercialiser des produits sans point éclair. Il est évidemment possible, si la formulation tensio-active a été soigneusement sélectionnée, de distiller le solvant ayant servi à la copolymérisation.

Mais ceci, d'une part, diminue la productivité, induit un surcoût de consommation d'énergie et, d'autre part, confère à l'émulsion une mauvaise stabilité dans le temps.

L'emploi de solvants non inflammables tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs dérivés est décrit dans le brevet FR 2 175 332, mais ces composés présentent généralement un mauvais pouvoir solvant et doivent être associés à de l'acétone. Dans certaines émulsions fluorées du commerce,

l'acétone a été remplacée par d'excellents solvants à haut point éclair tels que la N-méthyl pyrrolidone, la γ -butyrolactone. L'emploi de diols lourds tels que le dipropylène glycol, le pentanediol, l'hexanediol et le tripropylène glycol pour obtenir des émulsions acryliques fluorées sans point éclair est décrit dans le
5 brevet JP 60.40182. Cependant, il s'avère que de telles émulsions présentent plusieurs défauts liés à la faible volatilité des solvants tels que :

le séchage difficile des articles textiles et cuir qu'il n'est pas possible de porter à haute température, et/ou

10 le défaut de réticulation du copolymère sur textiles, dû au séchage incomplet du solvant et à la présence de groupements hydroxyle résiduels.

Quelles que soient les solutions apportées par l'homme du métier en terme de choix de solvant, il apparaît qu'il se pose des problèmes :

- de composés organiques volatiles induisant des risques de pollution, de sécurité et de transport si le solvant n'est pas distillable,

15 - de productivité et de surcoût de consommation d'énergie si la formulation comprend un solvant à bas point d'ébullition qui est distillé en fin de polymérisation.

De plus l'émulsion classique pose un problème de stabilité et de rendement dans la mesure où la polymérisation en émulsion conduit à la
20 formation d'un taux de coagulum important (1- 8 %) qu'il faut détruire.

Selon l'invention, par coagulum on entend, le polymère sous forme de floc, non stabilisé et qui sédimente dans le réacteur de polymérisation, par opposition au polymère présent dans la particule de latex et qui est stabilisé de façon colloïdale par des tensio-actifs.

25 Le problème que cherche à résoudre l'invention est la mise au point d'une émulsion aqueuse de polymères fluorés ne contenant pas de composés organiques volatils, stable et sans coagulum tout en respectant les exigences industrielles telles que l'économie d'énergie et la productivité.

30 La solution a été trouvée grâce à une combinaison particulière consistant en

1) l'utilisation d'un procédé dit procédé de polymérisation en miniémulsion sans l'utilisation de cosolvant organique, et

2) le choix judicieux d'un mélange de monomères contenant impérativement de l'acrylamide ou un de ses dérivés.

35 Le procédé repose sur une première étape d'émulsification spécifique du mélange eau/monomères/tensioactifs, à l'aide d'un moyen énergétique tel que les ultra-sons, moulin colloïdal, homogénéiseur haute tension, générant ainsi de fines

gouttelettes de monomères dans l'eau. L'étape d'émulsification est suivie d'une étape de polymérisation.

Le procédé de l'invention se distingue des procédés classiques de fabrication des émulsions perfluorées, d'une part par un taux de cosolvant organique dans la formulation inférieur à 0,2 % en poids de l'émulsion et d'autre part par un taux de coagulum inférieur à 1% en poids du poids total de monomères. Il présente ainsi l'intérêt d'être plus productif et de générer peu de composé organique volatil, source de pollution.

Ainsi, en utilisant la technique de polymérisation dite polymérisation en miniémulsion, connue dans la littérature pour la polymérisation de nombreux monomères vinyliques et acryliques et en particulier acryliques à chaîne alkyle plus ou moins longue, les monomères acryliques perfluorés peuvent être copolymérisés avec des monomères non fluorés avec les avantages suivants :

- pas d'utilisation de cosolvant organique, donc moins de composés organiques volatils, pas de perte de productivité liée à la distillation et pas de surcoût de consommation d'énergie,

- un rendement plus élevé car il ne se forme pas de coagulum même à des taux d'incorporation de monomères perfluorés élevés,

- pas d'utilisation de cotensioactif qui est un composé gras de faible solubilité dans l'eau (hexadécanol, hexadécane) couramment utilisé pour la miniémulsion (pouvant perturber les propriétés finales).

Un des objets de l'invention est un procédé d'obtention de polymères fluorés par polymérisation en miniémulsion consistant en la polymérisation d'un mélange de monomères dispersés dans l'eau et stabilisé par au moins un tensio-actif caractérisé en ce que le taux de cosolvant organique dans le milieu réactionnel est inférieure à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion

Par polymères fluorés selon l'invention on entend les polymères contenant au moins 20 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère fluoré.

Le procédé de l'invention est basé sur deux étapes consistant en

a) - la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :

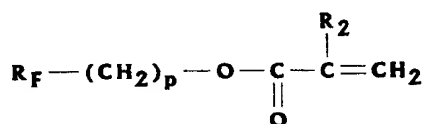
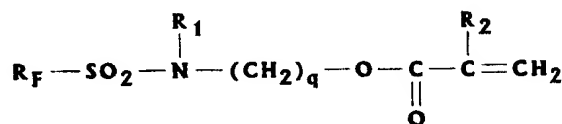
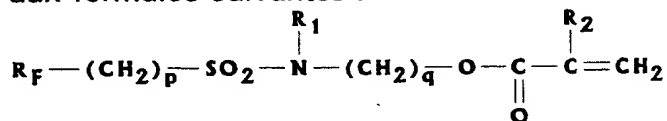
de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques ou vinyliques non fluorés (B),

de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère polaire (C),
à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que les ultra-sons, moulin colloïdal, homogénéiseur haute tension, et en

b) - la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires.

Les monomères A sont choisis parmi les monomères (méth)acryliques fluorés répondant aux formules suivantes :



5

dans lesquelles R_F représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 et de préférence de 1 à 4, R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

10

Les monomères non fluorés (B) sont généralement des acrylates ou méthacrylates d'alkyle tels que, par exemple, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle et les acrylates et méthacrylates de stéaryle et de béhényle, des acrylates et méthacrylates porteurs d'enchaînement oxyéthylé comme le méthacrylate d'éthyl triglycol, des monomères vinyliques comme les chlorures de vinyle et de vinylidène, l'acétate de vinyle.

15

Parmi les monomères polaires (C), on peut citer les méthacrylates et acrylates de N,N-diméthylaminoéthyle ou de N-tertiobutylaminoéthyle et leurs dérivés quaternisés, les acides acrylique et méthacrylique, les monomères porteurs de groupe acide sulfonique ou hydroxyle tels que les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

20

Des agents réticulants sont généralement utilisés pour fixer le copolymère sur le support et le rendre insoluble dans les solvants. Il s'agit de dérivés d'acrylamide comme le N-méthylolacrylamide et le N-méthylolméthacrylamide, ou d'acrylate ou de méthacrylate de chloro hydroxy propyle.

25

Les tensio-actifs utilisés sont anioniques ou cationiques tels que les dérivés sulfosuccinates et ammonium quaternaires, par exemple le bis-tridecyl-sulfosuccinate de sodium.

Ils sont associés ou non à des tensio-actifs non ioniques.

Les masses moléculaires sont réglées à l'aide d'agents de transfert de chaîne tels que des mercaptans ou par la technique d'introduction des monomères. La copolymérisation peut être amorcée entre 20 et 140°C au moyen d'amorceurs hydrosolubles ou organosolubles de type peroxyde (comme l'eau oxygénée) ou persels (comme les persulfates) ou du type azo tel que l'acide 4,4'azo bis (cyano-4 pentanoïque) ou le chlorhydrate d'azo-bis (amidino propane), ou l'azobisisobutyronitrile.

La polymérisation est précédée d'une étape d'émulsification du mélange comprenant les monomères, l'eau et les tensio-actifs. Il est important de réaliser cette émulsification par des moyens énergiques de mise en émulsion, comme les ultra-sons ou les homogénéiseurs du type Manton-Gaulin et moulin colloïdal. L'énergie mécanique apportée par ces appareils permet de cisailer le mélange et de former des fines gouttelettes de monomère stabilisées par le tensio-actif. Ces fines gouttelettes de monomères sont des sites de polymérisation générant des particules de polymère de tailles comparables (50 - 500 nm).

Après la mise en émulsion, la polymérisation peut être réalisée en utilisant indifféremment les procédés classiquement employés pour la polymérisation en émulsion : procédé batch, semi continu ou continu.

Les émulsions de polymères fluorés selon l'invention peuvent être utilisées pour le traitement hydrophobe et oléophobe d'une grande variété de supports, tels que textiles, moquettes, cuirs, papiers, matériaux de construction. Leur application peut être réalisée, après dilution à l'eau, par foulardage, trempage, enduction ou pulvérisation. Elles peuvent être formulées avec différents additifs tels que résines de fixation, catalyseurs, anti-statiques, anti-mousses, ou fongicides.

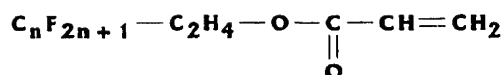
Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimées en poids.

Exemple 1

a) préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

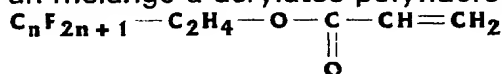
- 480 parties d'eau déminéralisée
- 0,12 partie de Borax ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$)
- 3,99 parties de bis-tridécyl sulfosuccinate de sodium
- 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis
5 passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange
ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 58,6 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyle
- 0,36 partie d'acide méthacrylique
- 1,26 partie de N-méthylol acrylamide
- 10 - 59,8 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une
15 minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer)
en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de
monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm.
Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une
20 double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à
reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la
polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans
7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu
dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant
25 une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant toute la
durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la
composition massique suivante : 53,4 % de motifs perfluorés, 45,8 % de
méthacrylate de 2 éthyl hexyle, 0,3 % d'acide méthacrylique et 0,47 % de
30 N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de
particule est de 130 nm.

b) Application sur cuir

Le latex de copolymère perfluoré obtenu est dilué dans l'eau, à
température ambiante, jusqu'à obtenir une solution aqueuse contenant 1 % de
35 matières actives.

Cette solution est ensuite pulvérisée en croix sur les échantillons de cuir à l'aide d'un pulvérisateur Volumair T 21.

La quantité déposée est en moyenne de 130 g/m². Après un séchage de 24 heures à température ambiante, les cuirs sont évalués de la manière suivante:

5 Tests d'oléophobie

L'oléophobie est mesurée suivant le test décrit dans "AATCC Technical Manual", test method 118 (1992), qui évalue la non-mouillabilité du substrat par une série de liquide huileux dont les tensions superficielles sont de plus en plus faibles. La cotation du substrat traité est définie comme la valeur maximale du
10 liquide test qui ne mouille pas le support. Les liquides tests employés dans l'évaluation sont répertoriés dans le tableau suivant :

| Cotation | Liquides-tests pour mesurer l'oléophobie | Tension superficielle à 25°C (mN/m) |
|----------|--|-------------------------------------|
| 1 | Nujol | 31,5 |
| 2 | Nujol / n-hexadécane (65/35 en volume) | 29,6 |
| 3 | n-hexadécane | 27,3 |
| 4 | n-tétradécane | 26,4 |
| 5 | n-dodécane | 24,7 |
| 6 | n-décane | 23,5 |
| 7 | n-octane | 21,4 |
| 8 | n-heptane | 19,8 |

Tests d'hydrophobie

L'effet hydrophobe est mesuré à l'aide de solutions-tests numérotées de
15 1 à 10 et constituées par des mélanges eau/isopropanol (IPA) dans les proportions pondérales suivantes :

| Solutions-tests | Eau | Isopropanol |
|-----------------|-----|-------------|
| 1 | 90 | 10 |
| 2 | 80 | 20 |
| 3 | 70 | 30 |
| 4 | 60 | 40 |
| 5 | 50 | 50 |
| 6 | 40 | 60 |
| 7 | 30 | 70 |
| 8 | 20 | 80 |
| 9 | 10 | 90 |
| 10 | 0 | 100 |

Ces tests consistent à déposer sur les substrats traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet produit. On cote, en donnant pour valeur, le numéro correspondant à la solution qui n'a pas pénétré ou mouillé le substrat après 30 secondes de contact.

- 5 Dans cet exemple, les échantillons de cuir traités sont du stain agneau. Les résultats de ce traitement sont consignés dans le tableau ci-après :

| | AATCC 118 | Eau/IPA |
|------------|-----------|---------|
| traité | 4 | 5 |
| non traité | 0 | 0 |

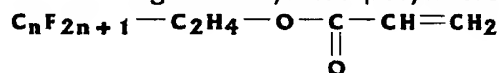
Ce tableau montre l'efficacité remarquable de ce produit.

Exemple 2

10 a) Préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

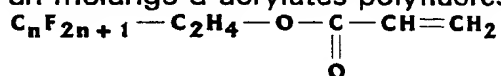
- 480 parties d'eau déminéralisée
- 15 - 0,12 partie de Borax (Na₂B₂O₅)
- 3,99 parties de tridécyl sulfosuccinate de sodium
- 8,34 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de
20 63:25:10:2.

Le mélange est porté à 65°C sous agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute. A ce mélange ultrasoné, est ajouté sous agitation :

- 28,58 parties de méthacrylate de 2 éthyl hexyle
- 25 - 0,27 partie d'acide méthacrylique
- 0,95 partie de N-méthylol acrylamide
- 90,2 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de
30 63:25:10:2.

Ce mélange est passé aux ultrasons (Sonifier Branson) pendant une minute puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

La miniémulsion ainsi obtenu est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de particule de l'ordre de 100 - 200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée sous balayage d'azote à 88°C et la polymérisation est amorcée par 0,84 g de persulfate de potassium dissous dans 7 g d'eau. Une quantité équivalente de solution d'amorceur est coulée en continu dans le réacteur pendant une heure. La polymérisation est poursuivie pendant une heure supplémentaire. Le balayage d'azote est maintenu pendant toute la durée de la polymérisation.

On obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 77,1 % de motifs perfluorés, 22,4 % de méthacrylate de 2 éthyl hexyle, 0,2 % d'acide méthacrylique et 0,4 % de N-méthylol acrylamide. L'extrait sec est de 20 % et le diamètre moyen de particule est de 120 nm.

b). Application sur cuir

Reprenant les conditions décrites par l'exemple 1, le tableau suivant exprime les résultats obtenus pour l'exemple 2 :

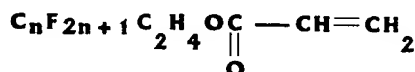
| | AATCC 118 | Eau/IPA |
|------------|-----------|---------|
| traité | 4 | 4 |
| non traité | 0 | 0 |

Exemple 3

a) Préparation du latex

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérateur à reflux, on introduit :

- 670 parties d'eau déminéralisée
- 13 parties de chlorure de dicocodiméthylammonium
- 12 parties d'un mélange d'alkylphénol éthoxylés de HLB 15
- 200 parties d'un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



où n est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

- 65 parties de méthacrylate de stéaryle
- 8.5 parties de N-méthylol acrylamide en solution à 48 % dans l'eau

- 9.2 parties de N-méthylol méthacrylamide en solution à 60 % dans l'eau

- 0.27 parties de n-dodécyl mercaptan.

5 Ce mélange est porté à 65°C sans agitation pendant 30 minutes, puis passé sous ultrason (Sonifier Branson) pendant une minute ; puis homogénéisé avec un homogénéiseur haute pression (Microfluidizer) en réalisant 6 passages à 60°C.

10 La miniémulsion ainsi obtenue est constituée de fines gouttelettes de monomères ayant un diamètre moyen de l'ordre de 150-200 nm. Elle est transférée dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée, muni d'une agitation ancre et d'un réfrigérant à reflux. Cette miniémulsion est portée à 70°C sous balayage d'azote et la polymérisation est amorcée par 2.03 parties de chlorhydrate d'azobis (amidinopropane) dissoutes dans 20 parties d'eau. La polymérisation se déroule en deux heures.

15 Après refroidissement, on obtient un latex de copolymère perfluoré sans coagulum et ayant la composition massique suivante : 70.7 % de motifs perfluorés, 23 % de méthacrylate de stéaryle, 3 % de N-méthylol acrylamide, et 3.3 % de N-méthylol méthacrylamide. L'extrait-sec est de 33 %, et est ramené par dilution avec de l'eau à 20 %. Le diamètre moyen des particules est de 20 150 nm.

b) Application sur textile

Un bain de foulardage contenant 25 g/l du latex de copolymère fluoré précédemment obtenu et 1.5 g/l d'acide acétique dans de l'eau et est préparé à 25 température ambiante. Les tissus sont ensuite foulardés dans ce bain avec un taux d'exprimage de l'ordre de 50 %. Après séchage, les tissus sont traités pendant une minute à 160°C dans un thermocondenseur BENZ.

Les tissus ainsi traités sont ensuite testés en oléophobie et hydrophobie. L'oléophobie est testée selon le test AATCC 118 décrit plus haut. L'hydrophobie est évaluée selon un test de résistance ou mouillage par l'eau, utilisé pour 30 contrôler l'imperméabilisation du tissu. (Spray-Test selon AATCC Technical Manual - Test Method 22-1972).

Un tissu de polyamide (PA) a été traité.

Le tableau ci-dessous montre les performances très intéressantes de ce produit.

| | AATCC 118 | Spray Test |
|----|-----------|------------|
| PA | 6 | 100 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02744

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| DE 1419505 | A | 09-01-1969 | CH 381640 A FR 1308787 A GB 933512 A | 20-02-1963 |
| EP 511539 | A | 04-11-1992 | DE 4113894 A JP 5209103 A | 29-10-1992 20-08-1993 |
| WO 9422928 | A | 13-10-1994 | AT 179187 T AU 4688397 A AU 681598 B AU 4930693 A CA 2156527 A,C DE 4397309 T DE 69324605 D DE 69324605 T EP 0690881 A EP 0856262 A GB 2291063 A,B HU 72424 A,B JP 8511040 T SE 9503228 A US 5376441 A US 5385694 A US 5539047 A US 5460872 A US 5539072 A | 15-05-1999 12-02-1998 04-09-1997 24-10-1994 13-10-1994 27-06-1996 27-05-1999 26-08-1999 10-01-1996 05-08-1998 17-01-1996 29-04-1996 19-11-1996 18-09-1995 27-12-1994 31-01-1995 23-07-1996 24-10-1995 23-07-1996 |
| EP 182516 | A | 28-05-1986 | JP 1622315 C JP 2050122 B JP 61103912 A CA 1286823 A US 4666977 A US 4735990 A | 25-10-1991 01-11-1990 22-05-1986 23-07-1991 19-05-1987 05-04-1988 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: Application No

PCT/FR 99/02744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/24 D06M15/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 14 19 505 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 9 January 1969 (1969-01-09) claim 1 --- | 1 |
| A | EP 0 511 539 A (BAYER) 4 November 1992 (1992-11-04) --- | |
| A | WO 94 22928 A (W. L. GORE & ASSOCIATES INC.) 13 October 1994 (1994-10-13) --- | |
| A | EP 0 182 516 A (NITTO ELECTRIC IND. CO. LTD.) 28 May 1986 (1986-05-28) ----- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention de polymères fluorés par polymérisation en mini-émulsion, en deux étapes consistant en

5 a) la mise en émulsion d'un mélange de monomères contenant :
de 20 à 99,9 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères (méth)acryliques fluorés (A),

de 0,1 à 15 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide, et

10 de 0 à 65 % en poids d'au moins un monomère choisi parmi les monomères acryliques ou vinyliques non fluorés (B)

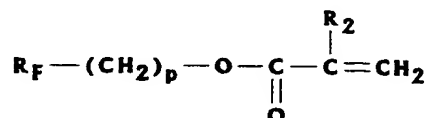
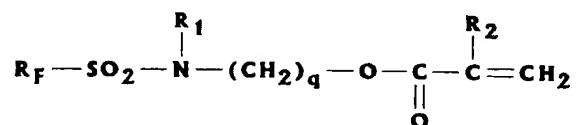
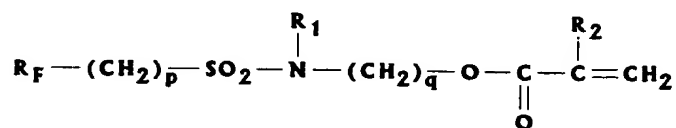
à l'aide de moyens énergétiques de mise en émulsion tels que ultra-sons, moulin colloïdal, homogénéiseur haute tension, et en

b) la polymérisation dudit mélange à une température allant de 20 à 15 100°C à l'aide d'amorceurs radicalaires,

le taux en cosolvant organique étant inférieur à 0,2% en poids du poids total de l'émulsion.

20 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange de monomères est stabilisé par au moins un tensio-actif choisi dans le groupe contenant les tensio-actifs non ioniques, anioniques ou cationiques tels que les dérivés de polyéthoxylés sulfosuccinate ou d'ammonium quaternaire.

25 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère fluoré A est choisi dans le groupe I contenant les monomères répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles R_F représente un radical perfluoré à chaîne linéaire ou ramifiée de 2 à 20 atomes de carbone, p et q, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 et de préférence de 1 à 4, R_1 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_2 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère B est choisi dans le groupe contenant :

- les (méth)acrylates d'alkyles en $C_1 - C_{22}$
- les (méth)acrylates dont le radical porte un enchaînement oxyéthylé
- les monomères vinyliques tels que le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi dans le groupe contenant :

- les peroxydes
- les persels tels que les persulfates
- les composés azoïques.

6. Dispersion aqueuse de polymères fluorés telle qu'on peut l'obtenir selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes dont la teneur en cosolvant organique est inférieure à 0,2 % en poids du poids total de l'émulsion et le taux en coagulum étant inférieur à 1 % en poids du poids total de monomères.

7. Application de la dispersion aqueuse de la revendication 6 dans le traitement hydrophobe et oléophobe de différents supports tels que le cuir, le textile, les moquettes, le papier et les matériaux de construction.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

| | | |
|--|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après | |
| Demande internationale n° PCT/FR 99/ 02744 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09/11/1999 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13/11/1998 |
| Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al. | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remise ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remise ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/24 D06M15/277

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | DE 14 19 505 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 9 janvier 1969 (1969-01-09) revendication 1 | 1 |
| A | EP 0 511 539 A (BAYER) 4 novembre 1992 (1992-11-04) | |
| A | WO 94 22928 A (W. L. GORE & ASSOCIATES INC.) 13 octobre 1994 (1994-10-13) | |
| A | EP 0 182 516 A (NITTO ELECTRIC IND. CO. LTD.) 28 mai 1986 (1986-05-28) | |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C



INTERNATIONAL

Information on patent family members

International Application No

FR 99/02744

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| DE 1419505 | A | 09-01-1969 | CH 381640 A FR 1308787 A GB 933512 A | 20-02-1963 |
| EP 511539 | A | 04-11-1992 | DE 4113894 A JP 5209103 A | 29-10-1992 20-08-1993 |
| WO 9422928 | A | 13-10-1994 | AT 179187 T AU 4688397 A AU 681598 B AU 4930693 A CA 2156527 A,C DE 4397309 T DE 69324605 D DE 69324605 T EP 0690881 A EP 0856262 A GB 2291063 A,B HU 72424 A,B JP 8511040 T SE 9503228 A US 5376441 A US 5385694 A US 5539047 A US 5460872 A US 5539072 A | 15-05-1999 12-02-1998 04-09-1997 24-10-1994 13-10-1994 27-06-1996 27-05-1999 26-08-1999 10-01-1996 05-08-1998 17-01-1996 29-04-1996 19-11-1996 18-09-1995 27-12-1994 31-01-1995 23-07-1996 24-10-1995 23-07-1996 |
| EP 182516 | A | 28-05-1986 | JP 1622315 C JP 2050122 B JP 61103912 A CA 1286823 A US 4666977 A US 4735990 A | 25-10-1991 01-11-1990 22-05-1986 23-07-1991 19-05-1987 05-04-1988 |



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

SARRAF TARREK
ATOFINA
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet
La Défense 10
F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 08.02.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
TS/VN-AM1387

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR99/02744

Date du dépôt international (jour/mois/année)
09/11/1999

Date de priorité (jour/mois/année)
13/11/1998

Déposant
ELF ATOCHEM S.A. et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international

Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Le Bolloch, C

Tél. +49 89 2399-8091



12 FEB. 2001



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | |
|---|--|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR99/02744 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09/11/1999 | Date de priorité (jour/mois/année) 13/11/1998 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F220/24 | | |
| Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al. | | |

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☐ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|---|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 31/05/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 08.02.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div> | Fonctionnaire autorisé Rouault, Y N° de téléphone +49 89 2399 8524 |





**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02744

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

Description, pages:

1-10 version initiale

Revendications, N°:

1-7 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02744

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

☒ l'ensemble de la demande internationale.

☐ les revendications n^{os} .

parce que :

☐ la demande internationale, ou les revendications n^{os} en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :

☒ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications n^{os} en question ne sont pas clairs, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :
voir feuille séparée

☒ les revendications, ou les revendications n^{os} en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.

☐ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n^{os} en question.

2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif:

☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :



Concernant le point III**Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle**

Le mode de réalisation de l'invention décrit page 3 n'est pas couvert par les revendications.

L'invention contient d'après la page 3 ligne 36 de 0,1 à 15% en poids d'au moins un monomère polaire (C), le dit monomère polaire étant décrit p.4 l.17 à 21.

D'après la revendication 1, qui ne cite pas l'utilisation d'au moins un monomère polaire (C) alors que la description semble indiquer que c'est là une caractéristique essentielle de l'invention, il s'agit d'utiliser de 0,1 à 15% en poids d'un monomère choisi parmi l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide. Or p.4 l.22-25, l'acrylamide et ses dérivés tels que le N-méthylol acrylamide sont définis comme des réticulants dont le rôle ("réticulants sont généralement utilisés" p.4 l.22) ne semble pas essentiel à l'invention.

Ce défaut de concordance entre les revendications et la description laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée. Les revendications ne sont donc pas claires (article 6 PCT).

Il n'est pas possible de savoir si effectivement l'invention contient ou ne contient pas un cosolvant organique.

D'après la description, il n'y a pas de composés organiques volatils (p.2 l.26,27; p.2 l.32; p.3 l.14) et la description en général ne parle pas de quelconques cosolvants de manière spécifique en les nommant.

Inversement, la revendication 1 confirme la présence possible d'un cosolvant organique dont le taux doit être inférieur à 0,2% en poids alors même que le procédé par "miniémulsion" est utilisé sans cosolvant organique (p.2 l. 32).

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

Le terme "miniémulsion" utilisé dans la revendication 1 est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02744

voir feuille séparée



réfère. L'objet de la dite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).



PCT

REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Rue à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

 Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
 (12 caractères au maximum) TS/VN-AM1387

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

POLYMERES FLUORES PAR POLYMERISATION EN MINIEMULSION

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

ELF ATOCHEM S.A.
 4/8, cours Michelet
 92800 PUTEAUX
 FRANCE

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone

01 49 00 80 80

n° de télécopieur

01 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

 Cette personne est
 déposant pour :

☐ tous les Etats
 désignés

☒ tous les Etats désignés sauf
 les Etats-Unis d'Amérique

☐ les Etats-Unis d'Amérique
 seulement

☐ les Etats indiqués dans
 le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Denis TEMBOU NZUDIE
 10, parc Maubuisson
 27470 SERQUIGNY
 FRANCE

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement
 (Si cette case est cochée,
 ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

 Cette personne est
 déposant pour :

☐ tous les Etats
 désignés

☐ tous les Etats désignés sauf
 les Etats-Unis d'Amérique

☒ les Etats-Unis d'Amérique
 seulement

☐ les Etats indiqués dans
 le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

 La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom
 du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☐ mandataire

☒ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

SARRAF Tarek
 ELF ATOCHEM S.A.
 Département Propriété Industrielle
 Cours Michelet - La Défense 10
 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE

n° de téléphone

01 49 00 81 87

n° de télécopieur

01 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

☐ Adresse pour la correspondance: cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.



Suite du cadre n° III AUTRES DEPOSANTS OU (AUTRES) INVENTEURS

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Didier JUHUE
89ter, rue Edouard Vaillant
92300 LEVALLOIS-PERRET
FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Jean-Marc CORPART
3, allée des Erables
95110 SANNOIS
FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FR

Domicile (nom de l'Etat) : FR

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

Domicile (nom de l'Etat) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.



Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

Brevet régional

- ☒ **AP** Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ **EA** Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- ☒ **EP** Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ **OA** Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Émirats arabes unis | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie | |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Afrique du Sud |
| | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Cases réservées pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

☐
☐

Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci.

PCT

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la requête

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Référence du dossier du
déposant ou du mandataire TS/VN - AM 1387

Timbre à date de l'office récepteur

Déposant

CALCUL DES TAXES PRESCRITES

1. TAXE DE TRANSMISSION 400 T
2. TAXE DE RECHERCHE 6198,79 S

Recherche internationale à effectuer par _____
(Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont
compétentes en ce qui concerne la demande internationale, inscrire le nom de celle
qui est choisie pour la recherche internationale.)

3. TAXE INTERNATIONALE

Taxe de base

La demande internationale contient 12 feuilles.

30 premières feuilles 2709,10 b1

_____ x _____ = _____ b2
feuilles suivantes montant additionnel

Additionner les montants portés dans les cadres
b1 et b2 et inscrire le total dans le cadre B 2709,10 B

Taxes de désignation

La demande internationale contient 77 designations.

10 x 623,16 = 6231,6 D

nombre de taxes de montant de la taxe de désignation
désignation dues (maximum 10)

Additionner les montants portés dans les cadres B et D, et
inscrire le total dans le cadre I

(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75 % sur la taxe
internationale. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit à cette
réduction, la somme devant figurer sous I est égale à 25 % de la somme des
montants figurant sous B et D.)

8940,7 I

4. TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant) 100 P

5. TOTAL DES TAXES DUES

Additionner les montants portés dans les cadres

T, S, I et P, et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL 15549,49

TOTAL

☐ Les taxes de désignation seront payées ultérieurement.

MODE DE PAIEMENT

- ☒ autorisation de débiter un compte de dépôt (voir ci-dessous) ☐ traite bancaire ☐ coupons
- ☐ chèque ☐ espèces ☐ autres (préciser):
- ☐ mandat postal ☐ timbres fiscaux

AUTORISATION CONCERNANT UN COMPTE DE DÉPÔT (les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement)

L'office récepteur/ _____ ☒ est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus.

☒ (cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'office récepteur le permettent) est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le créditer de tout excédent – dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.

☒ est autorisé à débiter mon compte de dépôt du montant de la taxe afférente à l'établissement du document de priorité et à sa transmission au Bureau international de l'OMPI.

306

8 novembre 1999

Numéro du compte de dépôt

Date (jour/mois/année)

Signature

Tarek SARRAF



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

| | |
|--|---|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 02 octobre 2000 (02.10.00) | |
| Demande internationale no PCT/FR99/02744 | Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 |
| Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99) | Date de priorité (jour/mois/année) 13 novembre 1998 (13.11.98) |
| Déposant TEMBOU NZUDIE, Denis etc | |

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

31 mai 2000 (31.05.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

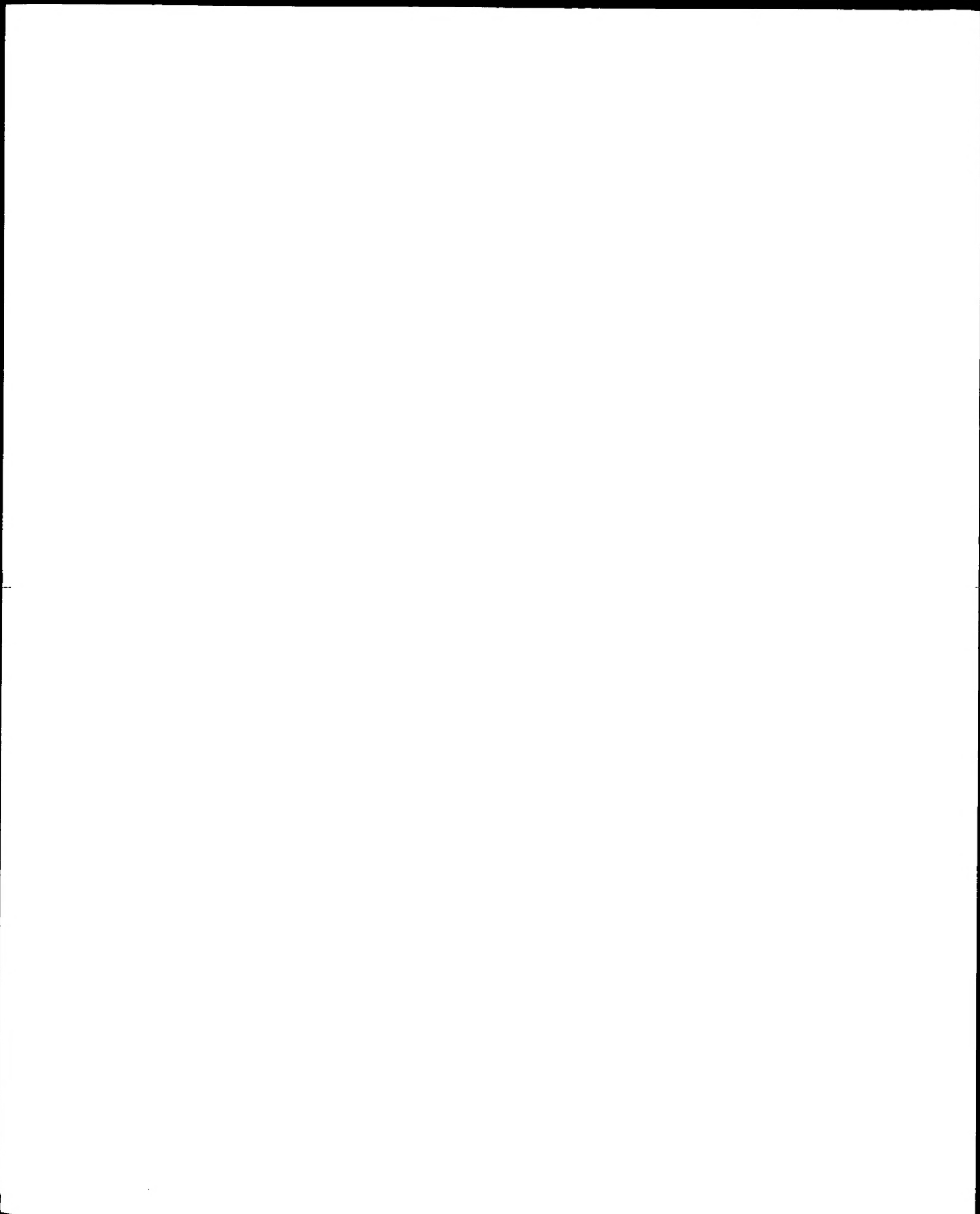
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Yolaine CUSSAC

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

COMMUNICATION POUR DES CAS NON PREVUS
DANS D'AUTRES FORMULAIRES

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire :

European Patent Office
Branch at The Hague
The Hague
PAYS-BAS

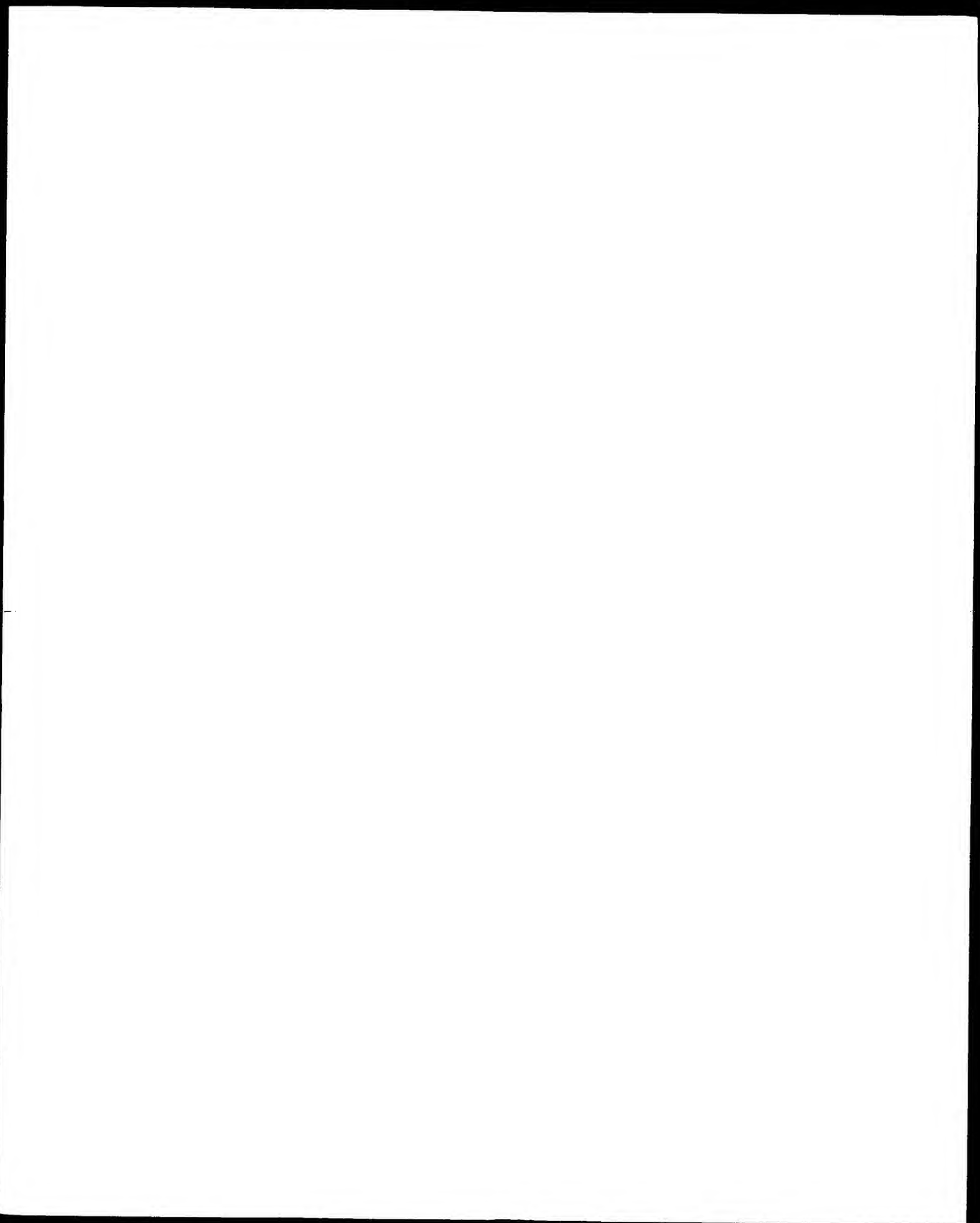
| | |
|---|--|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 03 juillet 2000 (03.07.00) | |
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 | DELAI DE REPONSE Voir le paragraphe 1 ci-après |
| Demande internationale n° PCT/FR99/02744 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99) |
| Déposant ELF ATOCHEM S.A. | |

- ☐ DELAI DE REPONSE : _____ mois/jours à compter de la date d'expédition indiquée plus haut
☐ AUCUNE REPONSE N'EST EXIGEE. Voir toutefois ci-après
☒ COMMUNICATION IMPORTANTE
☐ POUR INFORMATION SEULEMENT

2. COMMUNICATION:

Lors de la reception, le 23 juin 2000, par le Bureau International, de la « Demande d'examen preliminaire international ». Il a ete constate, que le Nom du Deposant et du Mandataire etaient different de ceux mentionnes dans la requete (Elf Atochem S.A. et Atofina). Veuillez clarifier, s.v.p.

| | |
|---|--|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur (41-22) 740.14.35 | Fonctionnaire autorisé Sean Taylor n° de téléphone (41-22) 338.83.38 |
|---|--|



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ATOFINA
Sarraf, Tarek
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCE

| | |
|---|--|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 02 octobre 2000 (02.10.00) | |
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 | NOTIFICATION IMPORTANTE |
| Demande internationale no PCT/FR99/02744 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 novembre 1999 (09.11.99) |

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☐ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☒ le nom ☐ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

ATOFINA
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

Ce changement s'applique également au représentant commun.

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur ☐ aux offices désignés concernés
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale ☒ aux offices élus concernés
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international ☐ autre destinataire:

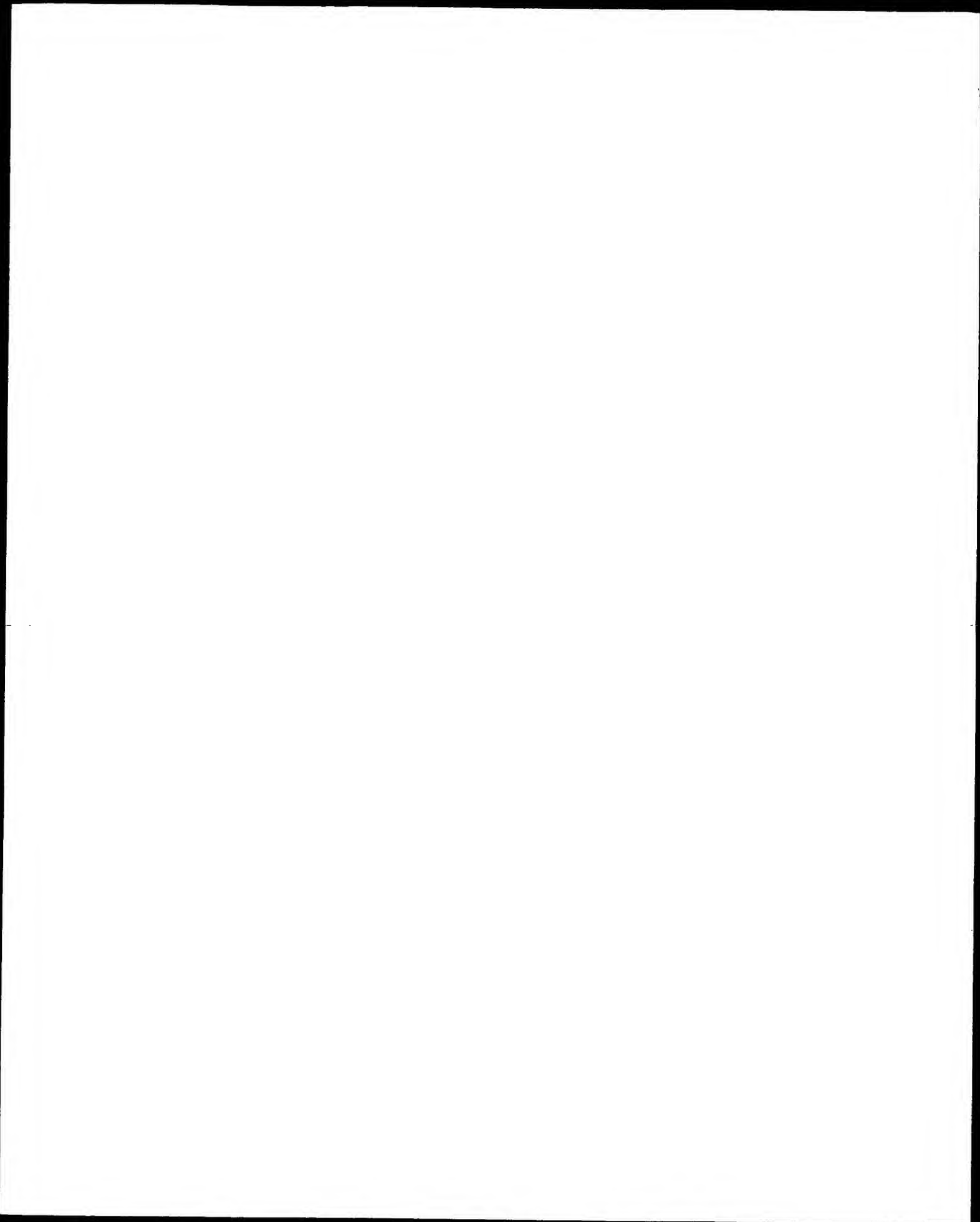
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Yolaine CUSSAC

no de téléphone (41-22) 338.83.38



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 12 FEB 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

WIPO

PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)



| | | |
|--|--|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire TS/VN-AM1387 | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR99/02744 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 09/11/1999 | Date de priorité (jour/mois/année) 13/11/1998 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F220/24 | | |
| Déposant [ELF ATOCHEM S.A. et al.] ATOFINA | | |

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☐ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|---|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 31/05/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 08.02.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Rouault, Y  N° de téléphone +49 89 2399 8524 |

Translation
09/83152

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

TC
NOV 09 2000

| | | | |
|---|---|---|--|
| Applicant's or agent's file reference TS/VN-AM1387 | | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR99/02744 | International filing date (day/month/year) 09 November 1999 (09.11.99) | Priority date (day/month/year) 13 November 1998 (13.11.98) | |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 220/24 | | | |
| Applicant ATOFINA | | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 31 May 2000 (31.05.00) | Date of completion of this report 08 February 2001 (08.02.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02744

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*☐ the international application as originally filed☒ the description:

pages _____ 1-10 _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☒ the claims:

pages _____ 1-7 _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☐ the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:☐ contained in the international application in written form.☐ filed together with the international application in computer readable form.☐ furnished subsequently to this Authority in written form.☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:☐ the description, pages _____☐ the claims, Nos. _____☐ the drawings, sheets/fig _____5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02744

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☒ the entire international application.

☐ claims Nos. _____

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. _____
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

See Supplemental Box

☒ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported
by the description that no meaningful opinion could be formed.

☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.

☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02744

Supplemental Box III

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of:

The method of carrying out the invention described on page 3, is not covered in the claims.

The invention contains, according to page 3, line 36, 0.1 of 15% by weight of at least one polar monomer (C), the said polar monomer being described on page 4, lines 17 to 21.

Claim 1, which does not cite the use of at least one polar monomer (C), whereas the description appears to indicate that it is an essential feature of the invention, describes the use of 0.1 to 15% by weight of a monomer selected from acrylamide and its derivatives such as the N-methylol acrylamide. However, on page 4, lines 22-25, acrylamide and its derivatives such as the N-methylol acrylamide are defined as crosslinking agents whose role ("crosslinking agents are generally used", page 4, line 22) appears not to be essential to the invention.

This inconsistency between the claims and the description leaves a doubt on the subject matter for which protection is sought. Hence, the claims are not clear PCT Article 6).

It is not possible to determine if, in fact, the invention contains an organic cosolvent or not.

According to the description, there are no volatile organic compounds (page 2, lines 26, 27; page 2, line 32; page 3, line 14), and the description, does not specifically indicate any cosolvent by name.

On the other hand, Claim 1 confirms the possible presence of an organic cosolvent whose content should be less than 0.2% by weight, even though the process by "mini-



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/02744

Supplemental Box III

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of:

emulsion" is used



11. 11. 11.

1

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02744

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The word "miniemulsion" used in Claim 1 is vague and ambiguous, and leaves a doubt with regard to the meaning of the technical feature it refers to. The subject matter of the said claim is not, therefore, clearly defined.



1111

1



A DOCPHOENIX

Duplex

APPL PARTS

_____ IMIS _____
 Internal Misc. Paper
 _____ LET. _____
 Misc. Incoming Letter
 _____ 371P _____
 PCT Papers in a 371 Application
 _____ A... _____
 Amendment Including Elections
 _____ ABST _____
 Abstract
 _____ ADS _____
 Application Data Sheet
 _____ AF/D _____
 Affidavit or Exhibit Received
 _____ APPENDIX _____
 Appendix
 _____ ARTIFACT _____
 Artifact
 _____ BIB _____
 Bib Data Sheet
 _____ CLM _____
 Claim
 _____ COMPUTER _____
 Computer Program Listing
 _____ CRFL _____
 All CRF Papers for Backfile
 _____ DIST _____
 Terminal Disclaimer Filed
 _____ DRW _____
 Drawings
 11/05/01 FOR 2614
 Foreign Reference
 _____ FRPR _____
 Foreign Priority Papers
 _____ IDS _____
 IDS Including 1449

_____ NPL _____
 Non-Patent Literature
 _____ OATH _____
 Oath or Declaration
 _____ PET. _____
 Petition
 _____ RETMAIL _____
 Mail Returned by USPS
 _____ SEQLIST _____
 Sequence Listing
 _____ SPEC _____
 Specification
 _____ SPEC NO _____
 Specification Not in English
 _____ TRNA _____
 Transmittal New Application

_____ CTNF _____
 Count Non-Final
 _____ CTRS _____
 Count Restriction
 _____ EXIN _____
 Examiner Interview
 _____ M903 _____
 DO/EO Acceptance
 _____ M905 _____
 DO/EO Missing Requirement
 _____ NFDR _____
 Formal Drawing Required
 _____ NOA _____
 Notice of Allowance
 _____ PETDEC _____
 Petition Decision

OUTGOING

_____ CTMS _____
 Misc. Office Action
 _____ 1449 _____
 Signed 1449
 _____ 892 _____
 892
 _____ ABN _____
 Abandonment
 _____ APDEC _____
 Board of Appeals Decision
 _____ APEA _____
 Examiner Answer
 _____ CTAV _____
 Count Advisory Action
 _____ CTEQ _____
 Count Ex parte Quayle
 _____ CTFR _____
 Count Final Rejection

INCOMING

_____ AP.B _____
 Appeal Brief
 _____ C.AD _____
 Change of Address
 _____ N/AP _____
 Notice of Appeal
 _____ PA.. _____
 Change in Power of Attorney
 _____ REM _____
 Applicant Remarks in Amendment
 _____ XT/ _____
 Extension of Time filed separate

Internal

_____ SRNT _____
 Examiner Search Notes
 _____ CLMPTO _____
 PTO Prepared Complete Claim Set

_____ ECBOX _____
 Evidence Copy Box Identification
 _____ WCLM _____
 Claim Worksheet
 _____ WFEE _____
 Fee Worksheet

File Wrapper

_____ FWCLM _____
 File Wrapper Claim
 _____ IIFW _____
 File Wrapper Issue Information
 _____ SRFW _____
 File Wrapper Search Info

